

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Filip Ribarić

Zagreb, 2013.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Mentorica:

Doc. dr. sc. Tatjana Haramina, dipl. ing.

Student:

Filip Ribarić

Zagreb, 2013.

Izjavljujem da sam ovaj rad izradio samostalno koristeći stečena znanja tijekom studija i navedenu literaturu.

Filip Ribarić

SADRŽAJ

SADRŽAJ	I
POPIS SLIKA	II
POPIS OZNAKA	III
SAŽETAK.....	IV
SUMMARY	V
1. UVOD.....	1
2. FIZIČKE OSNOVE ZA ISPITIVANJE MATERIJALA	2
DINAMIČKOM MEHANIČKOM ANALIZOM	2
2.1. Modul elastičnosti, jednoosno naprezanje.....	8
2.2. Fizičke veličine kod dinamičkog ispitivanja	13
3. DINAMIČKA ISPITIVANJA POLIMERA.....	15
4. ISPITIVANJE VIŠESLOJNE FOLIJE EVAL POMOĆU DMA.....	22
4.1. Degradacija polimera pod utjecajem UV zračenja	22
4.2. EVAL	23
4.3. Uređaj za DMA	24
ZAKLJUČAK	31
LITERATURA.....	32
PRILOZI.....	34

POPIS SLIKA

Slika 1. Prikaz deformiranja plastičnog i gumenog uzorka pod djelovanjem sile te sasvim lijevo prikaz nenapregnutih uzoraka [1]	3
Slika 2. Prikaz ponašanja modula s obzirom na promjenu temperature za gumu i plastiku [1]	4
Slika 3. Prikaz ponašanja modula polimera u odnosu na vrijeme pri stalnoj temperaturi [1]	5
Slika 4. Podaci specifičnog volumena za poli(vinilni acetat) posluženih za određivanje njegove temperature staklišta [1]	6
Slika 5. Prikaz različitih temperatura staklišta zavisno o smjeru procesa [2]	7
Slika 6. Uzorak opterećen rastezno (a) i smično (b) s vrlo malim deformacijama kao posljedicom [1].	8
Slika 7. Kako bi se sačuvao konstantan volumen uzorak se mora stanjiti [1]	9
Slika 8. Prikaz djelovanja sila na uzorak uzrokovane naprežanjem s teorijskom stezaljkom [1]	10
Slika 9. Prikaz djelovanja sila na površine uzorka na kojima se ne nalaze stezaljke [1]	10
Slika 10. σ - ϵ dijagram te tipične veličine materijala	15
Slika 11. Dijagram sinusoidnog naprežanja-istezanja za idealno elastičan materijal [4]	17
Slika 12. Prikaz dijagrama sinusoidnog naprežanja-istezanja za viskozan materijal [4]	18
Slika 13. Dijagram sinusoidnog naprežanja-istezanja s faznim pomakom za polimerni materijal [4] .	18
Slika 14. Sinusoidni dijagram σ - ϵ za polimerni materijal s definiranim veličinama [1]	19
Slika 15. Ilustracija izgubljene energije i elastičnog povrata [6]	20
Slika 16. Vektorski prikaz veličina kod DMA [4] [5]	21
Slika 17. Prikaz veza kod TPU-a te promjene istih prilikom zagrijavanja odnosno hlađenja [10]	24
Slika 18. Izgled uređaja za DMA	24
Slika 19. Stavljanje uzorka u uređaj za DMA	25
Slika 20. Usporedba vrijednosti modula pohrane E' prije i nakon izlaganja 16 sati u komori.	26
Slika 21. Usporedba vrijednosti modula gubitka E'' prije i nakon izlaganja UV svjetlu.	27
Slika 22. Usporedba $\tan\delta$ neozračenog i UV ozračenog uzorka	28
Slika 23. Prikaz potrebnih energija za pomicanje/prekidanje veza između strukturnih jedinica polimera	29
Slika 24. Prikaz raspona vrha (1)	29
Slika 25. Prikaz raspona vrha (2)	30

POPIS OZNAKA

Oznaka	Jedinica	Opis
F	N	Sila
L	m	Duljina
ΔL	m	Promjena duljine
T	°C	Temperatura
T_g	°C	Temperatura staklišta
V	m ³	Volumen
A	m ²	Površina presjeka
t	s	Vrijeme
P	Pa	Tlak
ω	rad/s	Kružna frekvencija
μ	-	Poisson-ov koeficijent
M	N/m ²	Modul
E	N/m ²	Young-ov modul
E'	N/m ²	Modul gubitka
E''	N/m ²	Modul pohrane
E^*	N/m ²	Kompleksni modul
G	N/m ²	Modul smičnosti
σ	Pa (N/m ²)	Naprezanje
τ	Pa (N/m ²)	Smično naprezanje
δ	rad	Fazni pomak (kut kašnjenja)
$\tan \delta$	-	Faktor prigušenja, omjer E''/E'
ε	-	Deformacija
γ	-	Smična deformacija
D	m ² /N	Kompliansa, 1/E
J	m ² /N	Smična kompliansa, 1/G

SAŽETAK

Polimerni materijali spadaju u skupinu viskoelastičnih materijala što znači da im je odziv prilikom opterećenja kombinacija odziva viskoznog fluida i elastične krutine. Podložni su raznim degradacijskim procesima uslijed izlaganja vanjskim uvjetima, što bitno utječe na njihova svojstva.

Uz pomoć dinamičko-mehaničke analize na primjeru polimerne folije izrađene od 3 sloja polimera, i to TPU/EVOH/TPU, analiziran je utjecaj UV zračenja na relaksacijske procese u materijalu. Folije su izložene 16 sati ubrzanom starenju u komori pod ksenonskom lampom. Usporedbom dobivenih podataka utvrđeno je da je u navedenom materijalu došlo do strukturnih promjena.

U radu je detaljnije opisana fizička osnova, kao podloga za ispitivanje mehaničkih svojstava dinamički opterećenih polimera.

Ključne riječi: Dinamičko mehanička analiza, viskoelastičnost, polimeri, UV degradacija, EVAL

SUMMARY

Polymeric materials belong to a class of substances known as viscoelastic bodies which means that these materials respond to external forces in a manner intermediate between the behavior of an elastic solid and a viscous liquid. Polymers are susceptible to different degradation processes when exposed to external conditions. Those degradation processes have a significant impact on their properties.

On an example of a polymeric multi-layered foil combined of three polymers, TPU/EVOH/TPU, Dynamic Mechanical Analysis was performed in order to analyze the influence of UV radiation on relaxation processes in the material. The foil was exposed to accelerate aging in a chamber under a xenon lamp for a period of 16 hours. By comparison of obtained data it has been established that structural changes occurred within the material.

The paper also describes in detail the physical basis as a background for testing mechanical properties of dynamically loaded polymers.

Keywords: Dynamic Mechanical Analysis, viscoelasticity, polymers, UV degradation, EVAL

1. UVOD

Iz perspektive zaštite okoliša, polimerni materijali smatraju se izrazito otpornima i predstavljaju veliki problem za okoliš. Premda su uistinu kemijski vrlo postojani, ovim materijalima svojstva degradiraju s vremenom. Za tehničku primjenu slabljenje svojstava predstavlja veliki problem. Polimeri su posebno osjetljivi kada su izloženi vanjskim uvjetima, a jedan od najvećih problema je ultraljubičasti spektar Sunčevog zračenja. Ultraljubičasti spektar djeluje na različite načine na strukturu polimera, a same reakcije i brzina odvijanja reakcija često nisu predvidljivi. Jedan od razloga je što je polimer rijetko izložen samo ultraljubičastom spektru, često je u pitanju sinergija raznih utjecaja. Također kod same sinteze materijala struktura je često nehomogena, a jedan od problema su i zaostali visokoreaktivni nezasićeni monomeri u materijalu.

Dinamičko-mehanička analiza jedna je od metoda mehaničke spektroskopije. Materijal je periodički opterećen na velikom temperaturnom intervalu, a prati se promjena njegovih dinamičkih mehaničkih svojstava, kompleksnog modula elastičnosti i faktora prigušivanja. Promjene u strukturi utječu na mehanički spektar. Prigušivanje vibracija posljedica je unutarnjeg trenja u materijalu, a promjene u strukturi vidljive su u promjenama relaksacijskih vrhova u spektru. Izmjereni kompleksni modul elastičnosti sastoji se od realne komponente koja predstavlja energiju spremljenu u materijal i imaginarne komponente koja predstavlja ireverzibilne procese, odnosno gubitke u materijalu. Omjer imaginarne i realne komponente daje faktor prigušenja vibracija nekog materijala. Meko kondenzirane tvari, pa tako i polimeri, izrazito su viskoelastični materijali i njihovi mehanički spektri bogati su relaksacijskim vrhovima.

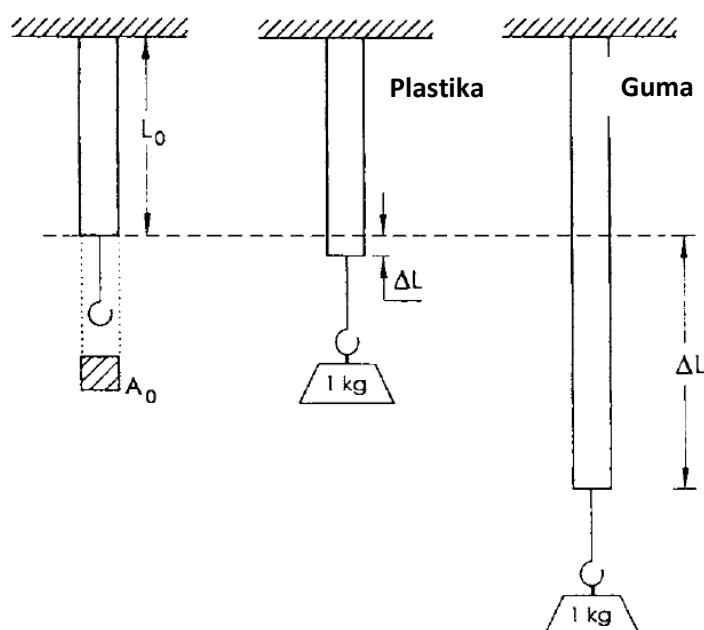
Troslojna folija koja je analizirana u ovom radu sastoji se od dva različita polimerna materijala TPU/EVOH/TPU. U radu je analiziran spektar prije izlaganja UV svjetlu i nakon 16 sati ubrzanog starenja u laboratorijskoj komori. Nije zahvalno uspoređivati laboratorijske uvjete s realnim, budući da i ostali uvjeti poput vlage, temperature, bakterija, polutanata i sl. sinergijski utječu na materijala, a lampa korištena u ovom eksperimentu ima spektar najbližnji spektru u Miamiu na Floridi.

2. FIZIČKE OSNOVE ZA ISPITIVANJE MATERIJALA DINAMIČKOM MEHANIČKOM ANALIZOM

Polimerni materijali prema svojstvima koja iskazuju pripadaju u skupinu viskoelastičnih materijala. Specifičnost viskoelastičnih materijal je da kod djelovanja vanjskih sila pokazuju odziv između onog elastične krutine i viskoznog fluida. Kako bi se mogle objasniti pojave koje će nastupiti kod djelovanja sila na viskoelastično tijelo prvo je potrebno definirati vrste sila kojima je ono podvrgnuto.

Ako se tijelo podvrgne djelovanju neke vanjske sile, a da pritom ne dolazi do nikakvog gibanja tijela bilo translacijskog gibanja bilo rotacije tijela, tada se kaže da je tijelo napregnuto. Ako tijelo nije kruto kod tijela će doći do pojave deformacija uslijed djelovanja tih uravnoteženih vanjskih sila. Ako dođe do stanja koja ispunjavaju prethodno navedene uvjete onda se smatra da je tijelo deformirano. Upravo veza između naprezanja i istezanja je bitna za daljnja razmatranja. Zavisno o naprezanju i istezanju kojima je tijelo podvrgnuto moguće je upotrijebiti te veličine za definiranje novih veličina, tj. svojstava materijala koja su povezana s kemijskom i fizičkom strukturom tijela. Ta svojstva nazivaju se moduli. Radi lakšeg shvaćanja fizičkog značenja modula, razmotriti će se događanja kod sljedećeg primjera [1].

Pretpostavimo da imamo dva uzorka jednakih dimenzija. Materijal prvog uzorka je guma koja predstavlja skupinu elastomera, a drugi neka vrsta plastike tj. predstavlja plastomere. Uzorci se na jednom kraju pričvrste za podlogu tako da slobodno vise prema dolje, a na drugom kraju se na njih objese utezi jednakih težina recimo 1 kg koji predstavljaju silu [1].



Slika 1. Prikaz deformiranja plastičnog i gumenog uzorka pod djelovanjem sile te sasvim lijevo prikaz nenapregnutih uzoraka [1]

Kao što se može vidjeti na slici 1 deformacija gume je mnogo veća od deformacije plastike. Pomoću ovog eksperimenta može se definirati konstanta opruge k kao omjer primijenjene sile F i promjene duljine ΔL

$$k = F/\Delta L \quad (1)$$

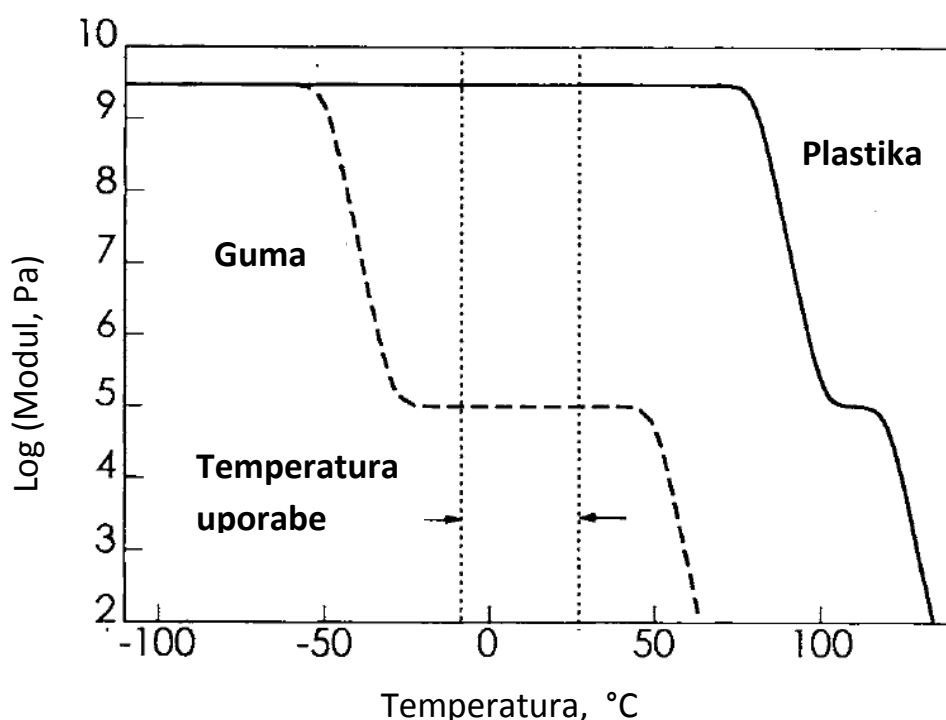
no ona je zavisna o veličini uzorka te se ne može koristiti kao svojstvo materijala. Kako bi se dobila mjera nezavisna o veličini uzorka tj. materijalno svojstvo potrebno je podijeliti primijenjenu silu s početnom površinom presjeka A_0 te podijeliti promjenu dužine uzorka ΔL s početnom dužinom L_0 . Vodeći se tim smjericama modul M glasi:

$$M = \frac{F/A_0}{\Delta L/L_0} \quad (2)$$

Pošto je ΔL za gumu puno veća nego za plastiku iz jednadžbe (2) može se jednostavno zaključiti kako je modul gume puno manji od modula plastike. Modul definiran prema jednadžbi (2) predstavlja otpor materijala istezanju kod malih deformacija te se naziva Young-ov modul te se označava s E [1].

Nadalje, ako bi se guma hladila na vrlo nisku temperaturu npr. ukapljenim dušikom te ponovilo prethodno ispitivanje pokazalo bi se da je kod tako pothlađene gume istezanje tj. produljenje pod djelovanjem sile puno manje nego gume koja se ispitivala pri sobnoj temperaturi. Produljenje bi bilo blizu onoga koje se dobilo ispitivanjem plastike pri sobnoj temperaturi. Nasuprot tome, ako bi se uzorak plastike zagrijavao na 130 °C te zatim podvrgnuo mjerenju modula došlo bi do znatnog povećanja produljenja otprilike onoliko koliko je bilo kod gume ispitivane pri sobnoj temperaturi [1].

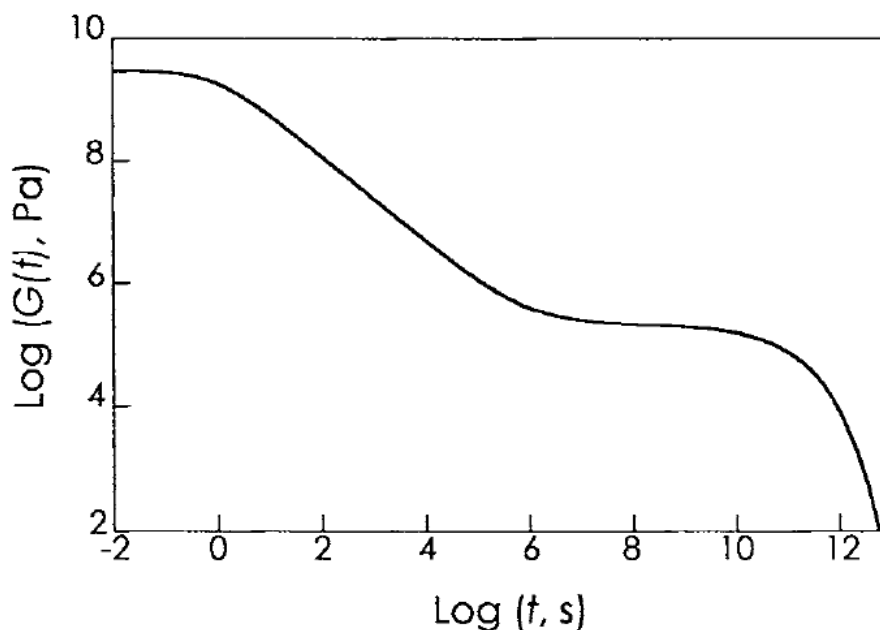
Ova ispitivanja ukazuju na to da je modul polimernog materijala podložan temperaturi tj. da je on funkcija temperature, $M=M(T)$.



Slika 2. Prikaz ponašanja modula s obzirom na promjenu temperature za gumu i plastiku [1]

Ispitivanje ovisnosti modula o temperaturi vrši se tako da se uzorak zagrije na određenu temperaturu te se zatim mjeri modul. Ti se podaci unose u dijagram te se na kraju dobije prikaz kao na slici 2. Ovisnost modula o temperaturi je toliko velika da se unosi u logaritamskom mjerilu. Područje unutar vertikalnih isprekidanih linija predstavlja temperaturni raspon u kojem se uobičajeno koriste polimeri. Može se vidjeti kako u običajenom temperaturnom rasponu uporabe guma ima relativno nizak modul u odnosu na plastiku. Uslijed hlađenja modul gume se znatno povisuje te se ponaša poput plastike. Druga pojava koja se može uočiti

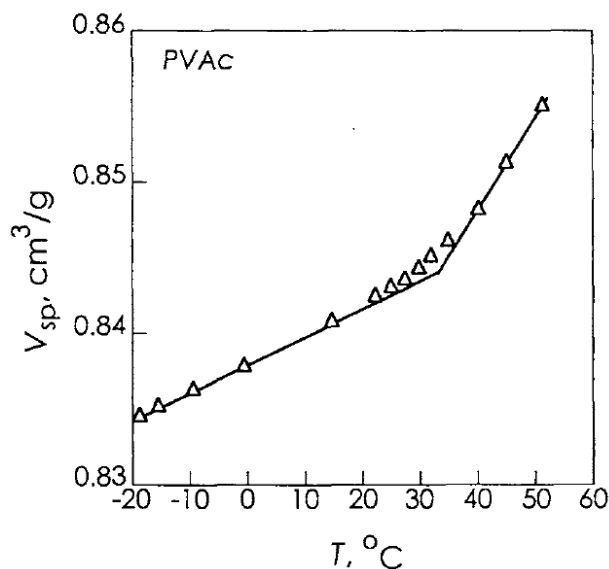
je nagli pad modula plastike pri povišenim temperaturama zbog omekšavanja materijala. Može se vidjeti kako se pri temperaturi od 135 °C plastika ponaša kao guma [1].



Slika 3. Prikaz ponašanja modula polimera u odnosu na vrijeme pri stalnoj temperaturi [1]

Postoji još jedno ispitivanje deformacija, a to je ispitivanje utjecaja vremena naprezanja na modul. Ovu pojavu je najlakše opisati pomoću materijala kao što je katran koji se koristi kao prevlaka za krovove. Opterećivanjem ispitnog tijela u kratkom vremenskom razdoblju doći će do malog produljenja uzorka tj. istezanja što bi ukazivalo na visok modul. Kada bi se isti uzorak ostavio nekoliko sati pod opterećenjem uočilo bi se znatno produženje tj. istezanje te bi se prema jednadžbi (2) dobio nizak modul. Ovo neslaganje rezultata modula proizlazi iz toga što je modul osim što je funkcija temperature i funkcija vremena, što je općenito slučaj kod polimera [1].

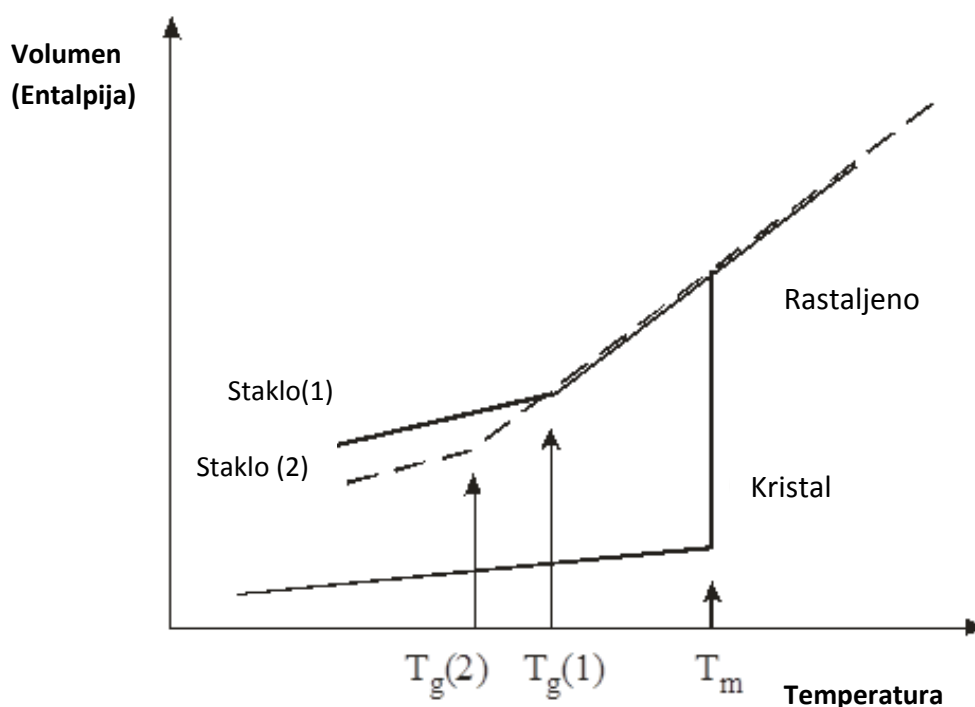
Uzimajući u obzir prethodna razmatranja trebalo bi biti moguće mjeriti ponašanje materijala kao funkcije vremena pri stalnoj temperaturi. Shematskim prikazom kao na slici 2 može se vidjeti kako modul s inicijalne visoke vrijednosti pada na razinu modula gume te nakon kratkog zastoja ponovnog pada. Prema slici 2, na kojoj je ordinata u logaritamskom mjerilu te kada bi ispitivanje trajalo od 1 min do 30 min, radilo bi se o nekom plastomeru. Međutim kada bi ispitivanje trajalo jako dugo npr. 10^8 min, mogli bi se protumačiti da se radi o nekom elastomeru što povlači zaključak da će što se više produljuje vrijeme ispitivanja dobivati sve mekši materijali [1].



Slika 4. Podaci specifičnog volumena za poli(vinilni acetat) posluženih za određivanje njegove temperature staklišta [1]

Još jedan važan podatak za polimerne materijale je određivanje temperature pri kojoj se svojstva materijala mijenjaju iz svojstva karakterističnih za plastomere u svojstva karakteristična za elastomere. Ta temperatura prijelaza materijala se još naziva i staklište te se označava T_g i svojstvena je svakom materijalu. Na slici 2 može se vidjeti da se pri temperaturi od otprilike 100 °C modul plastomera nakratko zaustavlja zatim ponovno nastavlja padati. Pomnom analizom krivulje u tom području dolazi se do zaključka kako do promjene u modulu ne dolazi tako naglo već je prijelaz mnogo blaži. Prema ovom ispitivanju moglo bi se zaključiti kako do promjene dolazi kroz raspon od nekoliko stupnjeva. Za temperaturu staklišta se dogovorno obično uzima temperatura pri kojoj se sijeku pravci koji tangiraju izmjerene podatke prije i poslije staklastog prijelaza (slika 4). Prema primjeru koji je prikazan na slici 4 može se vidjeti prijelaz koji označava temperaturu staklišta T_g pri otprilike 34 °C. Do rezultat se došlo tako što se volumen uzorka mjerio kao funkcija temperature pomoću dilatometra vodeći računa o tome da se temperatura mijenjala sporo i postepeno [1].

Za temperaturu staklišta još je bitno napomenuti kako ona ovisi i o tome da li se materijal iz rastaljenog stanja hladi u čvrsto ili se zagrijavanjem materijal tali tj. zavisno o smjeru procesa za jedan te isti materijal može se pojaviti različita temperatura staklišta.



Slika 5. Prikaz različitih temperatura staklišta zavisno o smjeru procesa [2]

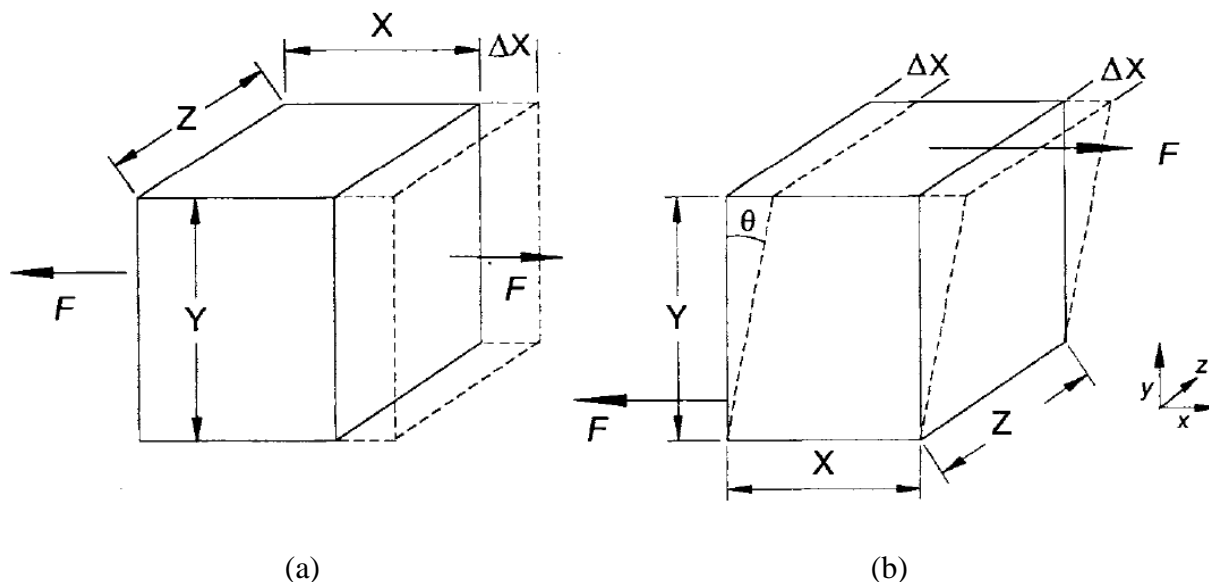
Ako se za neku kapljevину koja ima mogućnost tvorenja stakla mjeri volumen kao funkcija temperature može se očekivati da će se ta kapljevina pretvoriti u kristal na način koji je označen kao kristal na slici 5. Pri nekoj temperaturi T_m doći će do promjene volumena iz razloga što će se kapljevina transformirati u kristalnu fazu [2].

U nekim slučajevima je moguće da se kapljevina pothladi ispod temperature smrzavanja bez kristalizacije. Mogući uzroci toj pojavi su velika brzina hlađenja te kapljevina nije imala dovoljno vremena da kristalizira ili je moguće da se u molekulama nalaze neke nepravilnosti koje onemogućavaju nastajanje kristala. U ovom slučaju doći će do promjene volumena prema krivulji naznačenoj kao staklo (1) na slici 5. Pri nekoj temperaturi ispod temperature smrzavanja doći će do promjene nagiba krivulje što označava da je došlo do promjene u toplinskoj ekspanzivnosti što označava temperaturu staklišta $T_g(1)$ [2].

Ako bi se kapljevina hladila sporije nego je prikazano na krivulji označenoj kao staklo (1) dobili bismo krivulju označenu kao staklo (2) kako je prikazano na slici 5, tj. postigla bi se niža temperatura staklišta $T_g(2)$ [2].

2.1. Modul elastičnosti, jednoosno naprezanje

Najjednostavnije naprezanje koje može biti primijenjeno na uzorku je jednoosno naprezanje koje može biti rastezno (vlačno) ili tlačno.



Slika 6. Uzorak opterećen rastezno (a) i smično (b) s vrlo malim deformacijama kao posljedicom [1]

Iz čega proizlazi sljedeći izraz:

$$\sigma_E = \frac{F}{A} = \frac{F}{YZ} \quad (3)$$

Indeks E označava da se radi o jednoosnom produljenju. Jedinica koja se koristi za naprezanje je Pa (Pascal) ili se još uobičajeno koristi N/m^2 . Kako se može vidjeti iz slike 6 primjenjujući silu na tijelo doći će do odgovarajuće deformacije tijela tj. istegnuća. Ta deformacija se definira kao rastezno istezanje, ϵ . Potrebno je napomenuti kako se radi o bezdimenzijskoj veličini [1].

$$\epsilon = \frac{\Delta X}{X} \quad (4)$$

Koristeći izraze (3) i (4) može se definirati modul rastezljivosti E i kompliansa D

$$E = \frac{\sigma_E}{\epsilon} = \frac{1}{D} \quad (5)$$

Druga vrsta naprezanja kojoj je tijelo podvrgnuto, prikazano slikom 6 (b), naziva se smično naprezanje. Primjenom sile F u smjeru osi x rezultirat će smičnim pomakom dijela volumena tijela kako je prikazano na slici 6 (b) isprekidanim linijama. Za ovaj primjer naprezanje se definira sljedećim izrazom :

$$\sigma = \frac{F}{XY} \quad (6)$$

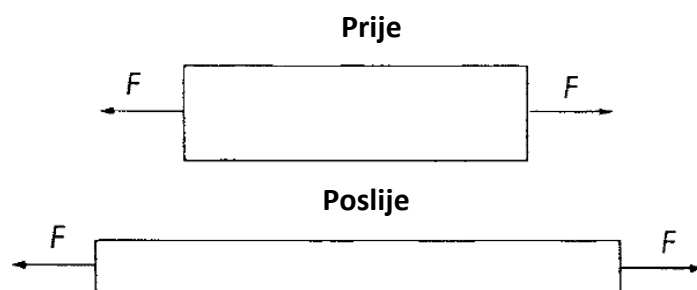
Smična istezljivost γ se definira sljedećim izrazom:

$$\gamma = \frac{\Delta X}{Y} = \tan\theta \quad (7)$$

Treba primijetiti kako kod smičnog naprezanja nema nikakvih pomaka u smjeru osi y i z. Modul smičnosti i smična kompliansa se prema tome definiraju izrazom:

$$G = \frac{\sigma}{\gamma} = \frac{1}{J} \quad (8)$$

Daljnja razmatranja događaja unutar uzorka ukazuju da prilikom ispitivanja njegovim produljivanjem dolazi i do njegovog sužavanja po poprečnom presjeku kako bi se sačuvao jednak volumen uzorka [1].

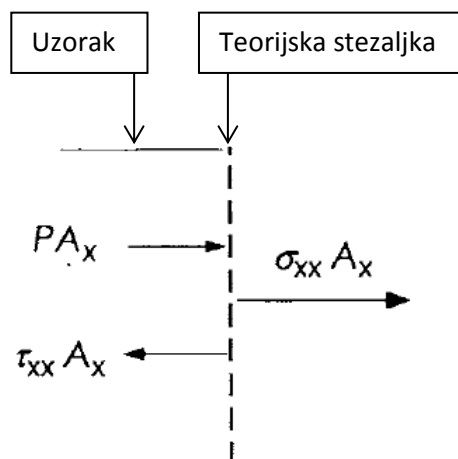


Slika 7. Kako bi se sačuvao konstantan volumen uzorak se mora stanjiti [1]

Uzrok pojavi sužavanja presjeka je unutarnji negativni tlak materijala. Daljnja razmatranja događaja će se temeljiti na primjeru prikazanom na slici 7. Naprezanje koje se javlja prilikom primjene sile u jednom smjeru definiran je sljedećom formulom:

$$\sigma_{xx} = \frac{F_x}{A_x} \quad (9)$$

To je naprezanje koje vrši teorijska stezaljka na uzorak. Valja napomenuti kako se teorijska stezaljka (čeljust) mijenja jednako kao i presjek uzorka što rezultira jednakom površinom djelovanja sile. Takav slučaj nije moguć u stvarnosti, ali će poslužiti za prikaz događanja. Primjenom sile na materijal u njemu se javlja reakcija na to naprezanje koje se naziva naprezanje materijala i označava se τ_{xx} [1].



Slika 8. Prikaz djelovanja sila na uzorak uzrokovane naprezanjem s teorijskom stezaljkom [1]

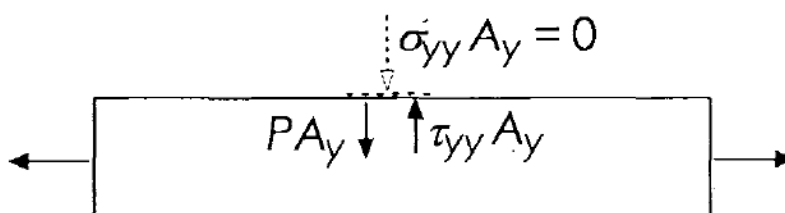
Kako je prikazano javljaju se tri veličine:

1. $\sigma_{xx}A_x$ – ukupno naprezanje naneseo materijalu od strane stezaljke
2. $\tau_{xx}A_x$ – otpor materijala na deformaciju
3. PA_x – tlak u uzorku

Pomoću sume sila po x osi dobije se slijedeći izraz:

$$\sigma_{xx} = \tau_{xx} - P \quad (10)$$

Dalje će se razmatrati sile koje djeluju u smjeru osi y tj. na površine na kojima nisu stezaljke.



Slika 9. Prikaz djelovanja sila na površine uzorka na kojima se ne nalaze stezaljke [1]

Sila otpora materijala na deformaciju je usmjerena prema van iz razloga što se materijal odupire stlačivanju koje nastupa prilikom sužavanja prouzročenog silama koje djeluju preko stezaljka na bočnim stranama. Vanjskih sila koje djeluju na uzorak nema pa su one prema tome jednake nuli. Već je prethodno definirano kako je tlak koji djeluje PA_y negativan. Definirajući sile i njihove smjerove može se postaviti jednadžbu suma sila u smjeru osi y te će se time dobiti sljedeći izraz:

$$P = \tau_{yy} \quad (11)$$

Pošto su definirane sve sile koje djeluju na uzorak ujediniujući sve jednadžbe dobije se izraz za ukupno naprezanje

$$\sigma_{xx} = \tau_{xx} - \tau_{yy} \quad (12)$$

Dalje je potrebno definirati vezu između naprezanja i deformacije. Ona je već prije definirali te se ona naziva modul. Pomoću Hookovog zakona koji je definiran kao

$$\tau_{ij} = G\gamma_{ij} \quad (13)$$

te se može primijeniti za sva naprezanja materijala uzrokovana deformacijama. τ_{ij} označava sva naprezanja materijala, G označava modul smičnosti dok je γ_{ij} deformacija koju je potrebno definirati. Daljnjim uvrštavanjem dolazimo do izraza

$$\sigma_{xx} = G(\gamma_{xx} - \gamma_{yy}) \quad (14)$$

Deformacija γ_{ij} mora biti definirana tako da bude konzistentna sa smičnim naprezanjem prilikom izvođenja smičnog ispitivanja te ne smije doći do rotacije ili pomaka tijela. Sila koja djeluje na uzorak ima normalu u smjeru osi x isto tako i sila djeluje u smjeru osi x. Te će se izraz za deformaciju izvesti na sljedeći način:

$$\gamma_{xx} = \frac{\partial u_x}{\partial x} + \frac{\partial u_x}{\partial x} = 2 \frac{\partial u_x}{\partial x} = 2\varepsilon \quad (15)$$

gdje u_x označava pomake u smjeru osi x. Za mala naprezanja kako bi se očuvao konstantan volumen

$$\gamma_{yy} = \frac{\partial u_y}{\partial y} + \frac{\partial u_y}{\partial y} = 2 \frac{\partial u_y}{\partial y} = -\varepsilon \quad (16)$$

Pošto je sada sve definirano, rastezno naprezanje se može prikazati kao

$$\sigma_{xx} = G(\gamma_{xx} - \gamma_{yy}) = G[2\varepsilon - (\varepsilon)] = 3G\varepsilon \quad (17)$$

Koristeći definiciju modula razvlačenja dobiju se slijedeći odnosi

$$\sigma_E = E\varepsilon = \sigma_{xx} \quad (18)$$

$$E = 3G \quad (19)$$

Kako bi se izbjegli problemi kod primjene tlaka s vanjske strane uzorka uobičajeno se za definiranje rasteznog naprezanja σ_E koje glasi

$$\sigma_E = \sigma_{xx} - \sigma_{yy} \quad (20)$$

uzima samo naprezanje postignuto stezaljkama na krajevima uzorka pošto je σ_{yy} vrlo malo ili jednako nuli [1].

Kod razmatranja prethodnih izraza treba napomenuti kako se zanemari promjena volumena materijala kod deformacije. Mjerenjem istegnuća u vertikalnom i horizontalnom smjeru može se dobiti njihov omjer koji se može uzeti kao svojstvo materijala. To svojstvo se naziva Poisson-ov koeficijent μ i definira se

$$\mu = -\gamma_{yy} / \gamma_{xx} \quad (21)$$

gdje γ_{ij} označuje gradijente odnaka. U ovakvim uvjetima može se definirati odnos između E i G kao i odnos između D i J :

$$E = 2(1 + \mu)G \quad i \quad J = 2(1 + \mu)D \quad (22)$$

Gledajući sa stajališta promjene volumena Poisson-ov koeficijent se definira kao

$$\mu = \frac{1}{2} \left[1 - \left(\frac{1}{V} \right) \frac{dV}{d\varepsilon} \right] \quad (23)$$

Gdje je $\varepsilon = \gamma_{yy}/2$ gradijent pomaka u smjeru rastezanja. Ispitivanjima je utvrđeno da se μ kod guma kreće oko 0,5 te kod plastika oko 0,2 do 0,3 [1].

2.2. Fizičke veličine kod dinamičkog ispitivanja

Veličine koje su definirane u prethodnom odlomku koriste se kod statičkog ispitivanja materijala. Dinamičkim ispitivanjem se materijal podvrgava periodičkom naprezanju te se mjeri kašnjenje odaziva time prouzročene deformacije, a rezultati ovakvih mjerenja kompleksni su brojevi.

$$\sigma = \sigma_0 e^{i\omega t} \quad (24)$$

gdje je σ_0 amplituda naprezanja, a ω je kružna frekvencija vibracija. Pošto naprezanje i istežanje mora biti linearno povezano znači da je i istežanje periodično s istom frekvencijom te se može izraziti

$$\varepsilon = \varepsilon_0 e^{i(\omega t - \delta)} \quad (25)$$

gdje je ε_0 amplituda istežanja, a δ kut kašnjenja za naprezanjem. Za idealno elastične materijale $\delta=0$ te omjer ε/σ daje elastičnu kompliansu J . Za neelastične materijale je uglavnom $\delta \neq 0$ te je omjer ε/σ kompleksna veličina. Ona se naziva kompleksna kompliansa $J^*(\omega)$ te je funkcija ω i dana je sljedećim izrazom

$$J^*(\omega) \equiv \varepsilon/\sigma = |J|(\omega) e^{-i\delta(\omega)} \quad (26)$$

gdje je $|J|(\omega)$ apsolutna vrijednost J^* nazvana apsolutna dinamička kompliansa. Kompleksna kompliansa se može još izraziti pomoću realne i imaginarne komponente

$$J^*(\omega) = J_1(\omega) - iJ_2(\omega) \quad (27)$$

gdje je $J_1(\omega)$ realna komponenta i naziva se kompliansa pohrane, a $iJ_2(\omega)$ je imaginarna komponenta i naziva se kompliansa gubitaka. Također vrijedi

$$|J|^2 = J_1^2 + J_2^2 \quad (28)$$

$$\tan \delta = J_2 / J_1 \quad (29)$$

Na sličan način kako su dobivene izrazi za kompliansu mogu se i definirati izrazi za kompleksni modul $E^*(\omega)$

$$E^*(\omega) \equiv \sigma/\varepsilon = |E|(\omega)e^{-i\delta(\omega)} \quad (30)$$

$|E|(\omega)$ se naziva apsolutni dinamički modul. Usporedbom izraza (26) i (28) može se vidjeti kako je kompleksna kompliansa recipročna vrijednost kompleksnog modula te stoga vrijedi

$$E^*(\omega) = [J^*(\omega)]^{-1} \text{ i } |E|(\omega) = [|J|(\omega)]^{-1} \quad (31)$$

$E^*(\omega)$ se također može izraziti pomoću imaginarne i realne komponente

$$E^*(\omega) = E_1(\omega) + iE_2(\omega) \quad (32)$$

te isto kao i u (28) i (29)

$$|E|^2 = E_1^2 + E_2^2 \quad (33)$$

$$\tan\delta = E_2 / E_1 \quad (34)$$

Važnost veličina J_1 i J_2 je što se pomoću njih može izraziti pohranjena energija i izgubljena energija tijekom ciklusa. Energija po jedinici volumena u bilo kojoj fazi ciklusa je $\int \sigma d\varepsilon$ u granicama od početka ciklusa do bilo koje proizvoljne točke. Stoga se izgubljena energija ΔW po ciklusu, po jedinici volumena može izraziti kao

$$\Delta W = \int \sigma d\varepsilon = \pi J_2 \sigma_0^2 \quad (35)$$

tako se računa i maksimalna pohranjena energija W

$$W = \int_{\omega t=0}^{\pi/2} \sigma d\varepsilon = 1/2 J_1 \sigma_0^2 \quad (36)$$

Omjer tih veličina se naziva specifični kapacitet prigušenja te se može izraziti na sljedeći način

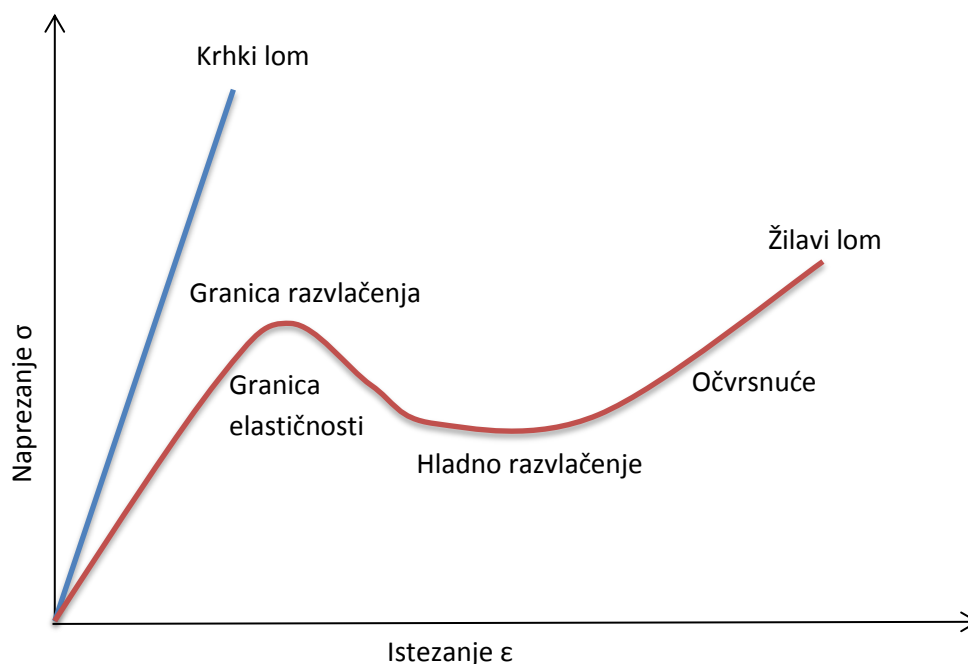
$$\Delta W / W = 2\pi(J_2/J_1) = 2\pi \tan\delta \quad (37)$$

Isti izraz se mogao dobiti koristeći i veličine M_1 i M_2 . Iz razloga što δ izražava mjeru izgubljene energije po ciklusu zbog neelastičnog ponašanja, ona se još naziva i unutarnje trenje materijala [3].

3. DINAMIČKA ISPITIVANJA POLIMERA

Ispitivanje svojstava polimernih materijala proizlazi iz potrebe za spoznajom mogućnosti napreznja koja materijal može podnijeti te njegovim pravilnim korištenjem. Također se ispitivanja vrše i u svrhu provjere ispravnosti izrade i odstupanja od početno postavljenih zahtjeva materijala. No ponajviše se ispitivanja vrše u želji za spoznajom o reagiranju materijala na različite uvjete kojima je izložen tijekom eksploatacije tj. djelovanju okolnih uvjeta na svojstva materijala. Iz toga razloga se materijali podvrgavaju djelovanju različitih uvjeta tj. obrađuju se u uređajima koji vrše ubranu simulaciju željenih uvjeta na materijal te se zatim podvrgavaju ispitivanju kako bi se otkrile promjene u materijalu i njegovim svojstvima.

Kod uobičajenih statičkih rasteznih ispitivanja kod kojih se materijal podvrgava konstantnom opterećenju materijali se podvrgavaju mehaničkoj sili te se očitava njihovo ponašanje tj. odgovori koji se kreću u širokom rasponu. Materijali se uglavnom dijele na dvije skupine s obzirom na čvrstoću. Na slici 10 može se vidjeti ponašanje krhkog i žilavog materijala kod napreznja. Plava linija označava ponašanje tvrdog i krhkog materijala npr. neki metal dok bi crvena linija označavala neki žilav materijal primjerice polimer [4] [5].



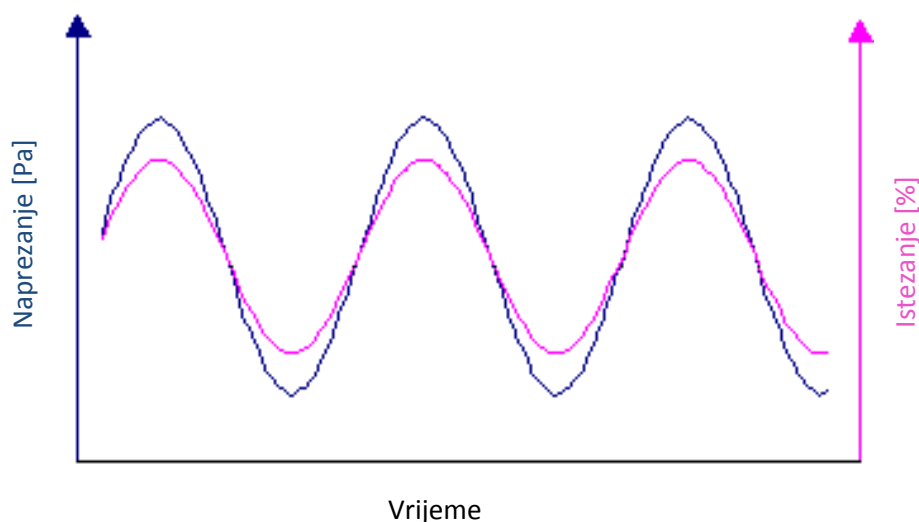
Slika 10. σ - ϵ dijagram te tipične veličine materijala

Krhki materijal će se u maloj mjeri elastično deformirati prije no što dođe do loma. Žilavi materijal će se elastično deformirati do granice razvlačenja nakon koje sve promjene koje nastupaju u materijal su trajne. Daljnjom primjenom sile dolazi do pada čvrstoće te nakon određene količine unesenog naprezanja doći će do očvrstnuća materijala nakon kojega slijedi lom. Veličine koje se javljaju kod ove vrste ispitivanja, koje su već u prethodnom poglavlju definirane i objašnjene jesu:

- Naprezanje $\sigma = \frac{F}{A}$ [N/m² ili Pa]
- Deformacija iskazana istezanjem $\epsilon = \frac{\Delta x}{x}$
- Hooke-ov zakon za idealno elastičan materijal $E = \sigma/\epsilon$
- Modul smičnosti prilikom promjene volumena materijala uslijed deformacije
 $G = \frac{E}{2 \cdot (1 + \mu)}$ gdje je μ Poisson-ov koeficijent i iznosi između 0 i 0,5

Pošto su polimerni materijali specifična skupina materijala kod kojih dolazi do složenih promjena svojstava prilikom promjena radnih uvjeta za njihovo analiziranje potreban je širok raspon složenih ispitivanja. Iz tih razloga razvijena je dinamička mehanička analiza (DMA) kod koje je integrirano više vrsta ispitivanja. Ona omogućuje promjenu više varijabli prilikom ispitivanja što rezultira spoznajom utjecaja istih na materijal. DMA omogućuje uvid kako materijal reagira na naprezanje te utjecaj temperature, frekvencije i drugih faktora. Nasuprot uobičajenim postupcima dinamičko-mehanička analiza je postupak ispitivanje mehaničkih svojstava materijala podvrgnutog periodičkom naprezanju tj. naprezanje i istezanje su funkcija kutne frekvencije ω . Iz toga proizlazi da su moduli funkcije ω , a ne vremena kao kod statičkih ispitivanja. Uobičajeno se koristi sinusoidno naprezanje kod ove vrste ispitivanja. Razlog tome je što se takvim načinom opterećenja uzorak uvijek zadržava u elastičnom području što je poželjno iz razloga što se želi znati ponašanje materijala u normalni radnim uvjetima, a ne u prenapregnutom stanju tj. koje prelazi granicu razvlačenja čime se uništava materijal [1] [4] [5].

Ispitivanjem materijala periodičkim sinusoidnim naprezanjima objasniti će se na sljedećim grafovima.

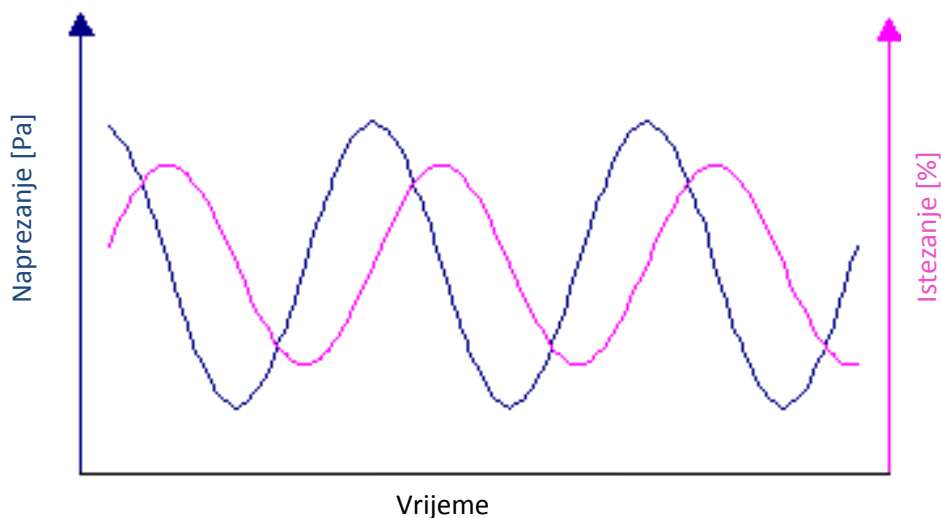


Slika 11. Dijagram sinusoidnog naprezanja-istezanja za idealno elastičan materijal [4]

Na slici 11 može se vidjeti kako prilikom podvrgavanja tijela periodičkom sinusoidnom naprezanju dolazi jednako tako i deformacija koje se javljaju kao posljedica tj. može se reći kako su naprezanje i njome uzrokovano istezanje materijala u fazi. Međutim kako se može vidjeti iako su naprezanje i istezanje vremenski usklađeni dolazi do razlike u njihovim amplitudama tj. do prigušenja naprezanja. Ti gubici se javljaju uslijed toplinskih gubitaka uzrokovanih unutarnjim trenjem u materijalu. Relativno su maleni pa bi ovakav materijal opterećen na ovaj način teorijski mogao izdržati beskonačan broj ciklusa. Ovaj slučaj prikazuje djelovanje naprezanja na idealno elastičan materijal. Treba napomenuti kako i naprezanje i deformacija mogu biti ulazne veličine što znači da ako se kao ulazna veličina uzme naprezanje kao izlazni podatak dobit će se nastala deformacija u materijalu te situacija može biti i obrnuta. U ovom slučaju je kao ulazna veličina uzeto naprezanje materijal, a kao izlazni podatak je mjerena prouzročena deformacija u materijalu [4] [5].

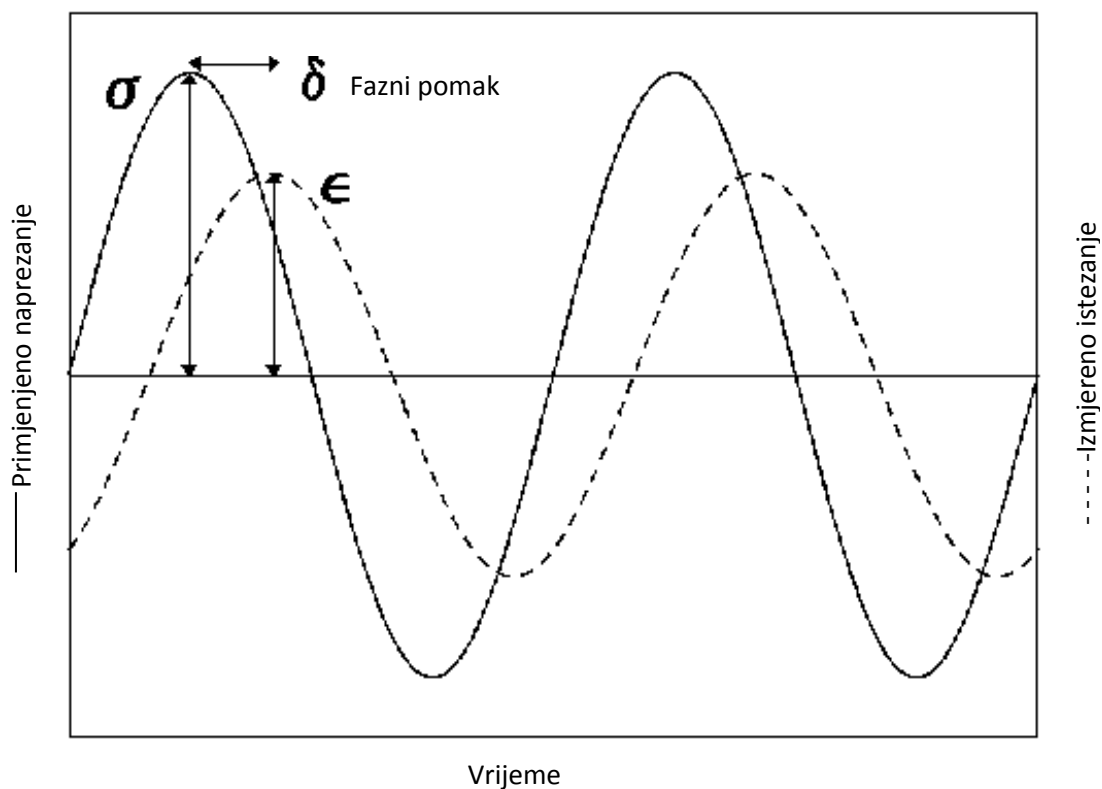
Slika 12 prikazuje zbivanja kod ispitivanja viskoznog materijala. Kao što se može vidjeti i dalje postoji malo odstupanje u amplitudama, ali značajnije je odstupanje u fazi za gotovo 90° . Kada bi došlo do pomaka od 90° značilo bi da su naprezanja potpuno neutralizirana. Došlo je do toga da se cijela krivulja pomakla, a taj pomak označava mjeru koja predstavlja

gubitak sile odnosno naprezanja na korist energije tj. sila unesena u materijal se pretvara u energiju [4] [5].



Slika 12. Prikaz dijagrama sinusoidnog naprezanja-istezanja za viskozan materijal [4]

Pošto se polimeri, kako je već prije navedeno, ponašaju kao viskoelastični materijali izgled krivulje polimernih materijala je kombinacija prethodnih dvaju.



Slika 13. Dijagram sinusoidnog naprezanja-istezanja s faznim pomakom za polimerni materijal [4]

Pomoću amplitude i faznog pomaka, koji je u ovom slučaju pomak krivulje u vremenu, određuje se modul koji je podijeljen na dva dijela. Modul koji je u fazi s ulaznom veličinom naziva se dinamički modul pohranjene energije u materijalu te je direktno povezan s modulom rastezljivosti odnosno modulom elastičnosti zavisno o ulaznoj veličini. Pomoću dijagrama na slici 14 dobiva se izraz koji glasi:

$$E' = (\sigma_0/\varepsilon_0) \cos\delta \quad (38)$$

gdje su veličine σ_0 i ε_0 ulazno naprežanje i istezanje odnosno amplitude. Ono označava naprežanje izmjereno pri maksimalnom istegnuću podijeljeno s amplitudom istezanja, do kojeg dolazi kod $\omega t = \pi/2$ [1].

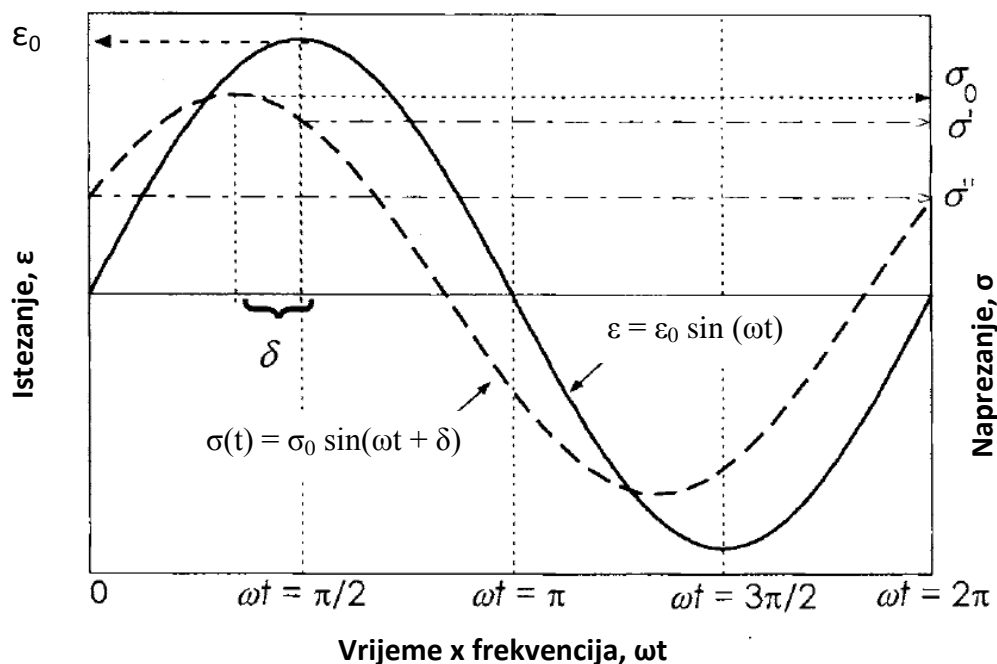
Komponenta koja se ne nalazi u fazi naziva se modul gubitaka i definira se kao naprežanje kod kojeg nema istezanja, iznosi nula, podijeljeno s ε_0 , a to se događa kod $\omega t = 0$.

$$E'' = (\sigma_0/\varepsilon_0) \sin\delta \quad (39)$$

Veličine σ_0 i ε_0 se mijenjaju u ovisnosti o vremenu i frekvenciji prema sljedećim jednadžbama

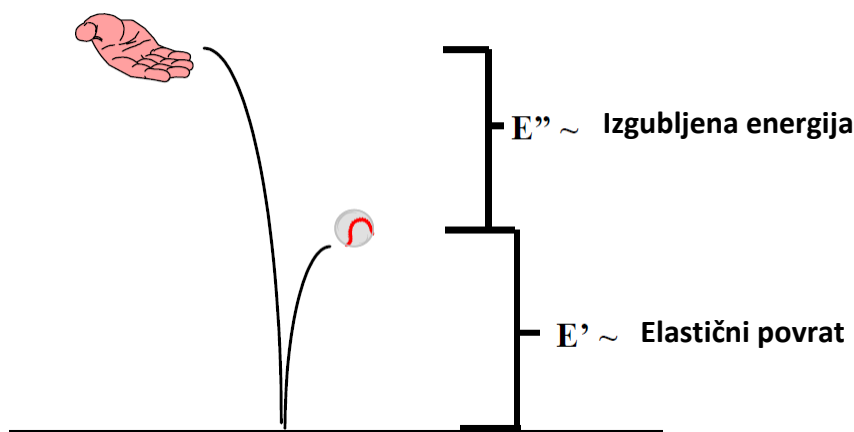
$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \sin \omega t \quad (40)$$

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (41)$$



Slika 14. Sinusoidni dijagram σ - ε za polimerni materijal s definiranim veličinama [1]

Te dvije veličine bi se mogle radi lakšeg shvaćanja objasniti na sljedeći način. Zamisliti će se da se lopticu načinjenu od viskoelastičnog materijala ispušta s određene visine na tvrdi podlogu. Nakon što se loptica sudari s podlogom ona će se odbiti, ali na manju visinu nego s koje je ispuštena. Visina na koju se loptica odbila ilustrira elastični povrat tj. pohranjenu energiju u loptici odnosno modul pohranjene energije dok je razlika u visini s koje je loptica ispuštena i visine na koju je doskočila predstavlja izgubljenu energiju tj. modul gubitaka [6].



Slika 15. Ilustracija izgubljene energije i elastičnog povrata [6]

Veličina koja se često koristi je omjer modula gubitka i dinamičkog modula pohrane energije ona se označava kao **$\tan\delta$**

$$\tan\delta = E''/E' \quad (42)$$

ona se često naziva tangentom gubitaka jer označava odnos između izgubljene i pohranjene energije [1].

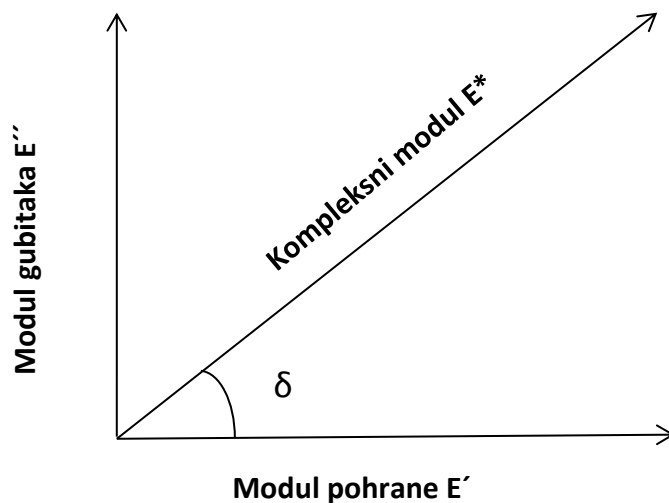
Još jedan jednostavan prikaz ovih veličina iz kojih se jednostavno mogu izvaditi njihove korelacije je vektorski prikaz prikazan na slici 16. U njoj je uvedena još jedna veličina koja se naziva kompleksni modul koji je u biti omjer između maksimalnog istegnuća i maksimalnog naprezanja odnosno njihovih amplituda

$$E^* = \varepsilon_{max} / \sigma_{max} \quad (43)$$

Te prema tome slijede izrazi:

$$E' = E^* \cos \delta \quad (44)$$

$$E'' = E^* \sin \delta \quad (45)$$



Slika 16. Vektorski prikaz veličina kod DMA [4] [5]

4. ISPITIVANJE VIŠESLOJNE FOLIJE EVAL POMOĆU DMA

U sklopu ovog rada vršilo se ispitivanje višeslojne folije pomoću DMA. Ispitivanje se vršilo na foliji naziva EVAL koja se koristi za izradu balona koji će se koristiti u svrhu proizvodnje električne energije. Kako će materijal prilikom svoje primjene biti izložen neugodnim vanjskim utjecajima kao što su kiša, udari vjetra, toplina, hladnoća, polutanti te vjerojatno najštetnije sunčevo UV zračenje potrebno je prije izrade znati utjecaj takvih uvjeta na svojstva materijala. UV zračenje može prouzročiti neželjenu degradaciju materijala stoga je potrebno ispitati je li materijal podložan UV zračenju te ako jest do koje mjere se mijenjaju njegova svojstva tj. koju količinu može podnijeti prije no što počnu procesi degradacije. Budući da se radi o sinergijskom djelovanju raznih utjecajnih parametara, prilikom donošenja konačne odluke o izboru materijala, valja imati na umu realne uvjete. Laboratorijski je nemoguće postići uvjete identične realnim, te se uglavnom ispituje utjecaj UV zračenja i vlage, stoga se procjena dinamike propadanja materijala nikako ne preporuča [8].

4.1. Degradacija polimera pod utjecajem UV zračenja

Kao i kod svih ostalih materijala tako se i kod polimera javljaju razni degradacijski procesi pod utjecajem okolnih uvjeta u kojima se oni nalaze. Degradacijski procesi se kod različitih vrsta polimera mogu različito manifestirati te se mogu različito razvijati zbog različitosti u sastavu i strukturi polimera, ali i zbog raznih dodataka polimerima. Iz tog razloga može se reći kako su degradacijski procesi složeni te postoji niz varijacija koje su svojstvene svakom polimeru te se stoga vrše ispitivanja utjecaja degradacijskog djelovanja pojedinim polimernim materijalima pri izlaganju u određenim uvjetima .

Prilikom eksploatacije polimerni materijali se nalaze u različitim uvjetima pogotovo ako se koriste u vanjskim uvjetima. Prilikom korištenja polimera u vanjskim uvjetima na njih djeluju voda, toplina, kisik, štetni plinovi itd. ali najvažniji značaj za degradacijske procese koji se javljaju kod polimernih materijala ima Sunčevo UV zračenje. UV spektar je zračenje valnih duljina između 300 nm i 400 nm.

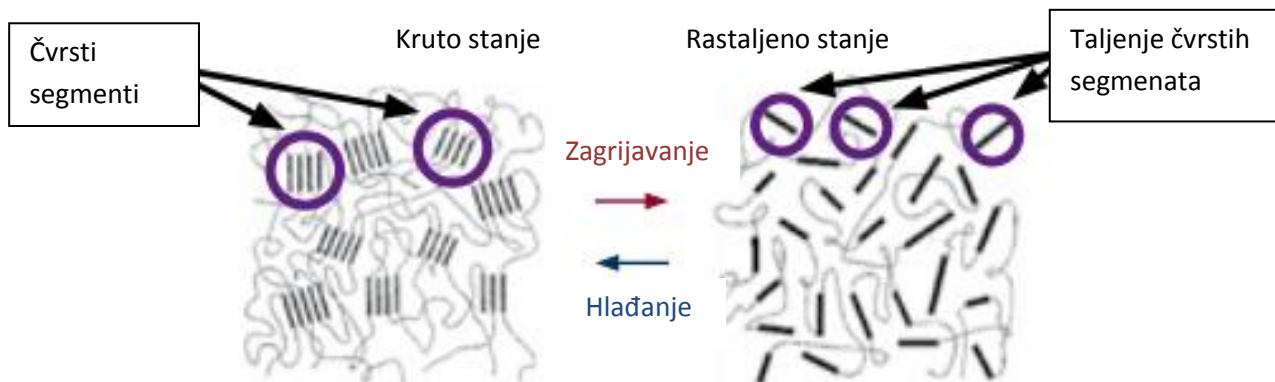
Degradacijski proces započinje kada je unesena dovoljna energija u materijal za svladavanje energije veza između sastavnih jedinica makromolekula. Kod UV zračenja degradacija počinje kod dovoljnog unosa količine energije tj. apsorpiranja fotona UV zračenja ili unosa topline u materijal, kojom dolazi do pucanja slabih veza. Posljedica pucanja veza je nastanak novih veza čime se mijenja početna struktura polimera. Pošto se materijal nalazi u nekontroliranim okolišnim uvjetima u kojima su prisutni voda, kisik i različiti plinovi može doći do izmjene procesa te formiranja novih kemijskih skupina. Veze mogu pucati i u temeljnom lancu makromolekule pri čemu se prosječna duljina makromolekula smanjuje. Može se dogoditi i pucanje veza bočnih skupina što rezultira otpuštanjem malih molekula [7]. Osim skraćivanja lanaca, UV svjetlo može inicirati i umrežavanje nekih fotoosjetljivih polimera, čime se prosječna molekularna masa povećava.

Izlaganje UV svjetlu je trajalo 16 sati u uređaju SunTEST XLS+ proizvođača ATLAS Material Testing Solutions. Snaga zračenja po jedinici površine iznosila je 600 W/m², a izvor UV svjetla je ksenonska lampa.

4.2. EVAL

EVAL je, kako je prethodno napomenuto, višeslojna polimerna folija sastavljena od najmanje triju slojeva, dva vanjska i jedan središnji. Pošto nisu poznati točni podaci od strane proizvođača daljnja razmatranja su temeljena na pretpostavkama iz dostupnih podataka od različitih proizvođača. Kako bi se došlo do bolje spoznaje o ponašanju svojstva materijala opisati će se svojstva svakog sloja zasebno te zatim cjelokupnog spoja tj. višeslojne folije dobivene njihovim slaganjem.

Vanjske slojeve čine folije plastomernog poliuretana ili skraćeno TPU. TPU je blok kopolimer sastavljen od čvrstih i mekih segmenata povezanih fizičkim vezama. Čvrste veze daju materijalu visoku elastičnost, ali mogu se prekinuti zagrijavanjem i stvarati nove hlađenjem. Meki segmenti utječu na produljenje kod materijala [9] [10].

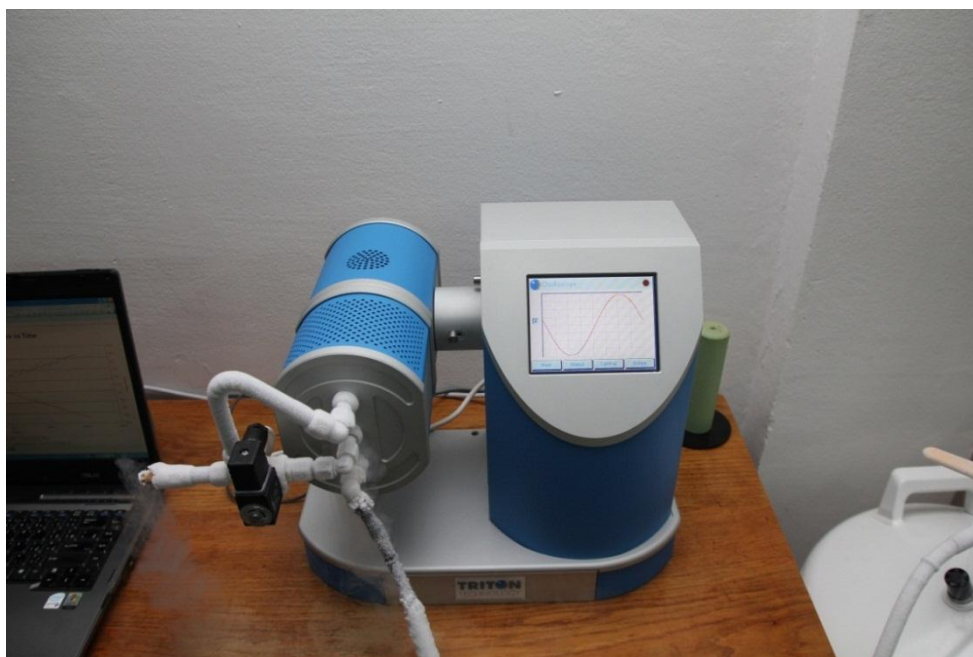


Slika 17. Prikaz veza kod TPU-a te promjene istih prilikom zagrijavanja odnosno hlađenja [10]

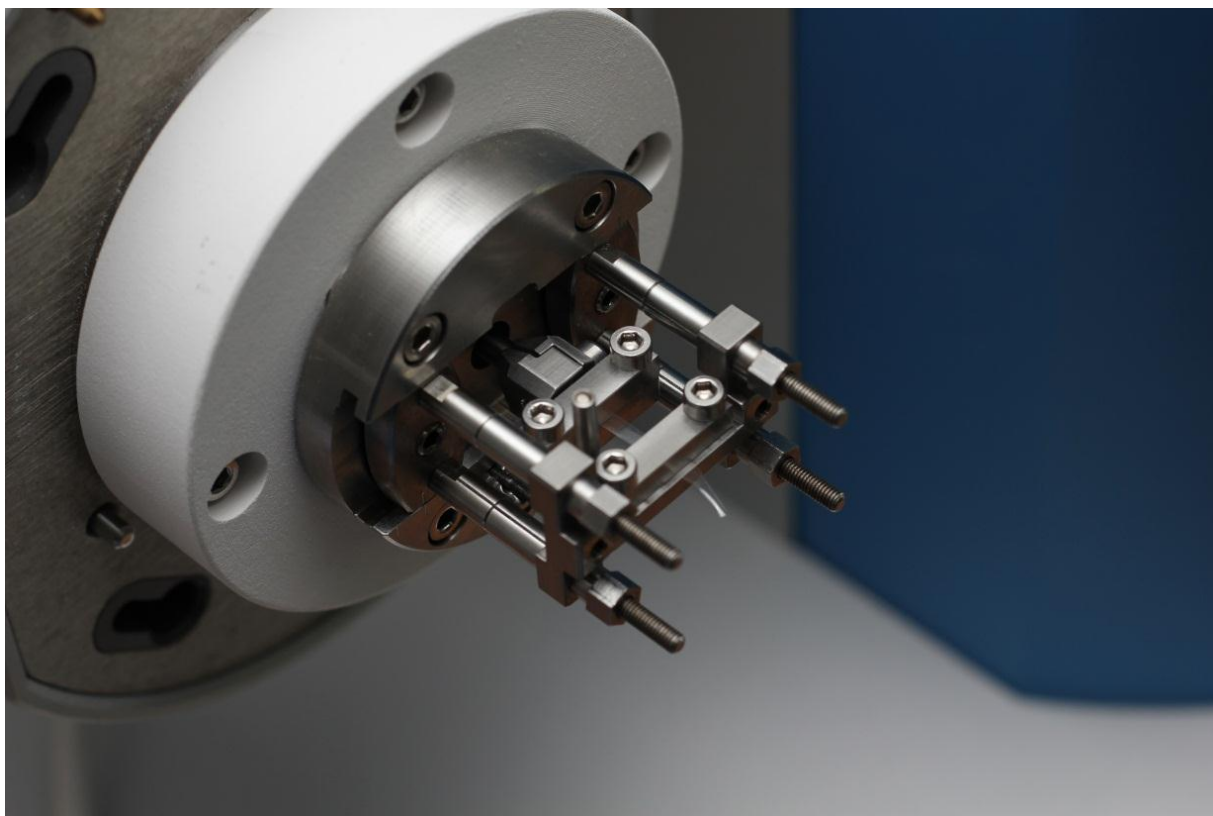
Srednji sloj folije izrađen je od kopolimera etilen vinilnog alkohola ili skraćeno EVOH. EVOH je materijal koji se zbog svoje mekoće i fleksibilnosti nalazi blizu skupine elastomera, ali se može prerađivati kao plastomer. Uobičajeno se koristi u prehrambenoj industriji zbog nepropusnosti za kisik. Definira se ovisno molnom postotnom udjelu etilena [11].

4.3. Uređaj za DMA

Za ispitivanje uzorka korišten je uređaj proizvođača Triton Technology naziva TTDMA Dynamic Mechanical Analyser. Ovaj uređaj omogućava ispitivanje svojstava materijala u rasponu temperatura od $-190\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ te frekvencije do 1000 Hz [12].



Slika 18. Izgled uređaja za DMA

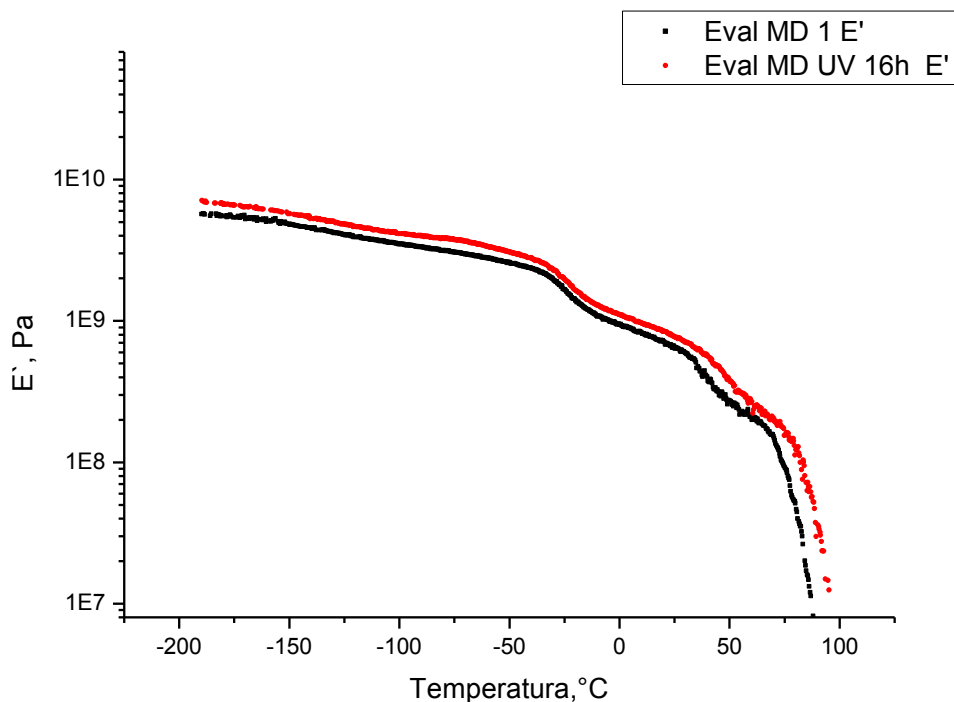


Slika 19. Stavljanje uzorka u uređaj za DMA

Uzorak folije je bio podvrgnut UV zračenju u za to predviđenoj komori 16 sati te se nakon toga na njemu vršilo ispitivanje. Dobiveni podaci su uspoređeni s podacima dobivenim ispitivanjem materijala koji nije bio podvrgnut nikakvim utjecajima. Ispitna su tijela podvrgnuta dinamičkom sinusoidnom naprezanju iznosa 1 N frekvencije 1 Hz. Mjerenje se vršilo u temperaturnom rasponu od $-190\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ brzinom zagrijavanja od $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, a praćene su promjena vrijednosti $\tan\delta$ i komponente kompleksnog modula elastičnosti, E' i E'' . Određena je temperatura staklišta, kao i utjecaj UV zračenja na mehanički spektar folije.

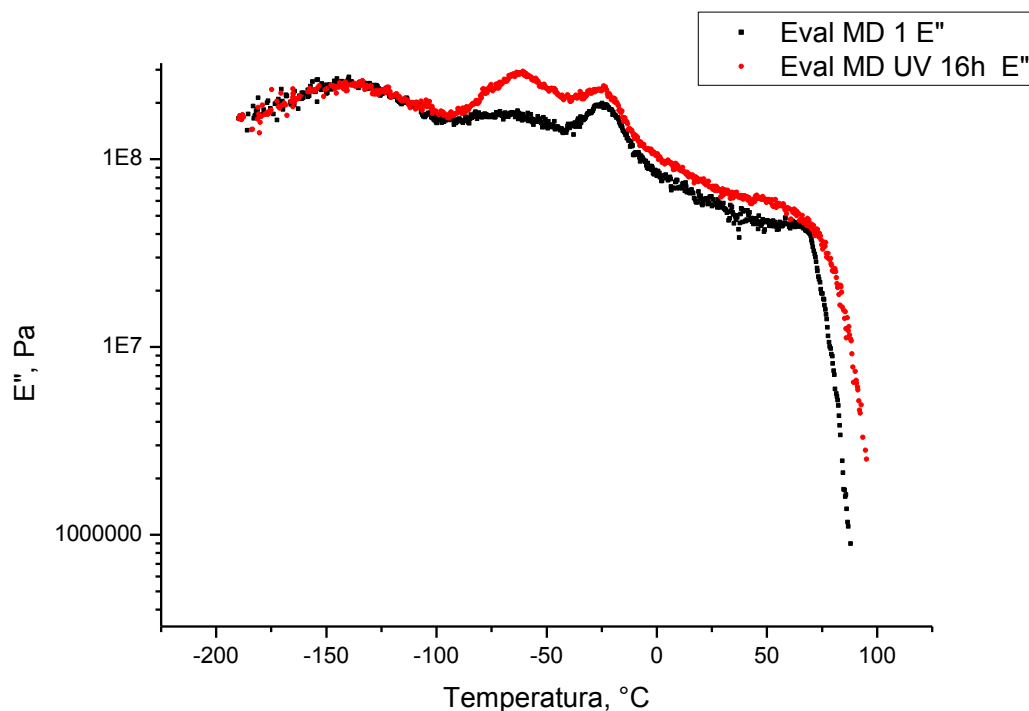
Prema podacima proizvođača BASF, temperatura staklišta za TPU je oko $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ što znači da se pri sobnoj temperaturi nalazi u gumastom stanju, dok je temperatura staklišta EVOH-a prema podacima proizvođača Kuraray oko $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ što znači da se pri sobnoj temperaturi nalazi u čvrstom stanju [9] [11].

Zbog zaostalih naprezanja u materijalu, bitno je još napomenuti kako se kod ispitanih epruveta smjer dinamičkog naprezanja poklapa sa smjerom ekstrudiranja.



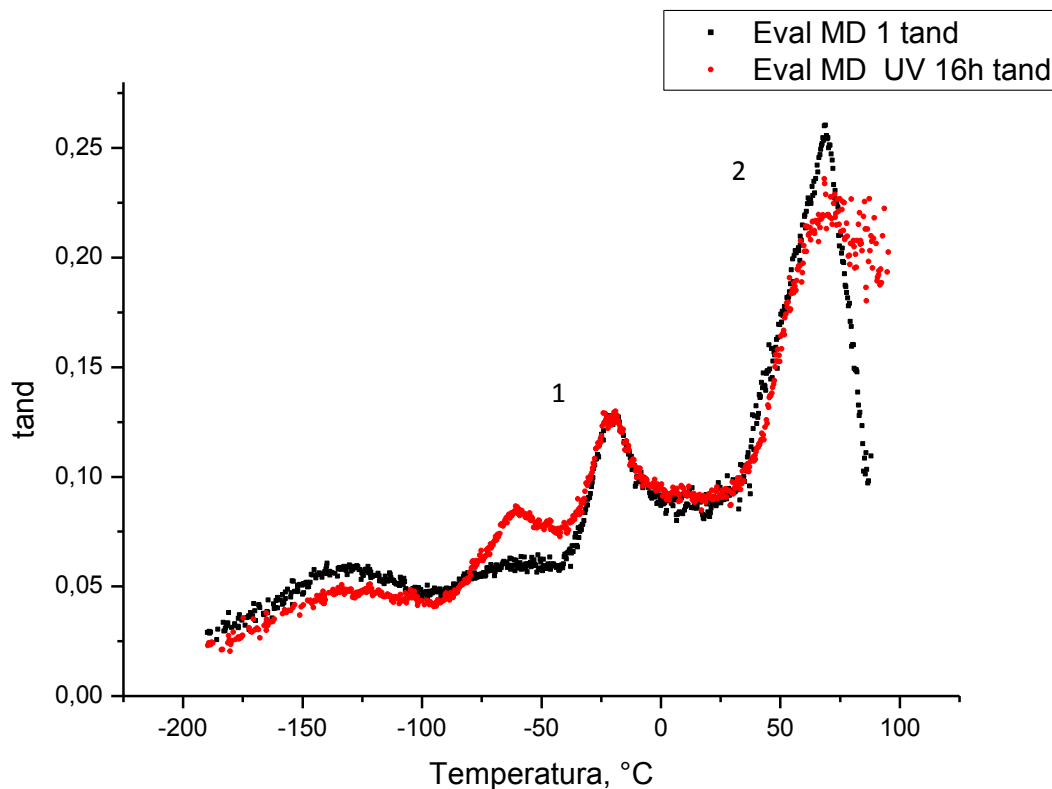
Slika 20. Usporedba vrijednosti modula pohrane E' prije i nakon izlaganja 16 sati u komori.

Modul pohrane približno je jednak modulu elastičnosti dobiven statičkim vlačnim ispitivanjem. Na slici 20 prikazan je crnom bojom modul neozračene folije, a crvenom ozračen. Tijek krivulje je sličan u oba slučaja, modul pada s temperaturom, a vidljiva su i tri intenzivnija pada na obje krivulje. Ipak, cijeli spektar je lagano pomaknut nakon zračenja. Modul je nakon zračenja cijelim tijekom viši, a sva tri prijelaza su pomaknuta za 5 do 10 °C u smjeru viših temperatura. Pošto je modul elastičnosti mjera za krutost materijala, porast modula ukazuje da materijal starenjem postaje općenito krući. Iz svakodnevice se poznaje da plastika starenjem postaje kruća. Glavni razlog za to je gubitak omekšavala, ali iz ovog mjerenja se vidi da i djelovanje UV spektra na plastiku može imati učinak u tom smjeru.



Slika 21. Usporedba vrijednosti modula gubitka E'' prije i nakon izlaganja UV svjetlu.

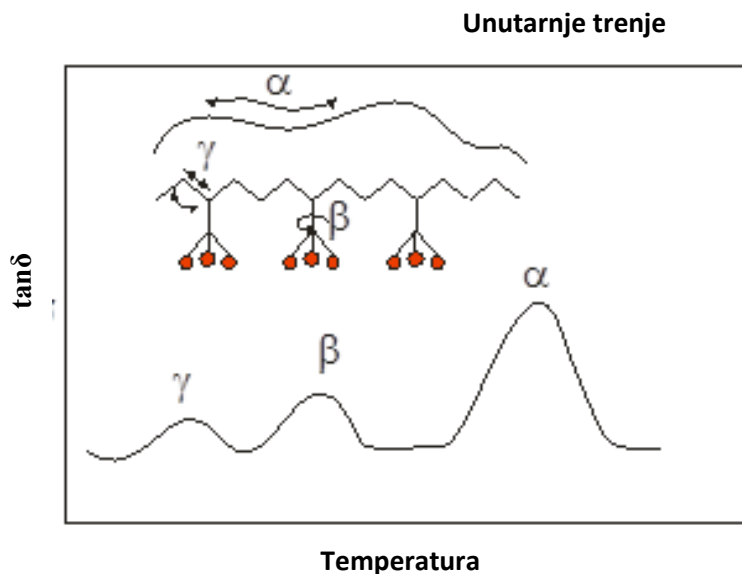
Modul gubitka još je više promijenjen nakon izlaganja UV zračenju (slika 21). Početak krivulje nije promijenjen, što znači da segmenti koji sudjeluju u relaksacijskim procesima pri niskim temperaturama nisu zahvaćeni strukturnim promjenama. Iznad -100 °C modul gubitka ozračene folije raste u odnosu na neozračenu, a vrhovi u spektru postaju izraženiji. Jedan od mogućih uzroka ovakvoj promjeni je skraćivanje lanaca. Kraći lanci postaju pokretniji pa ih više može sudjelovati u relaksacijskom procesu. Budući da nema značajnog pomaka u položaju vrhova, vjerojatno se radi o istom mehanizmu kretanja molekula, samo je više sudionika u relaksaciji.



Slika 22. Usporedba tanδ neozračenog i UV ozračenog uzorka

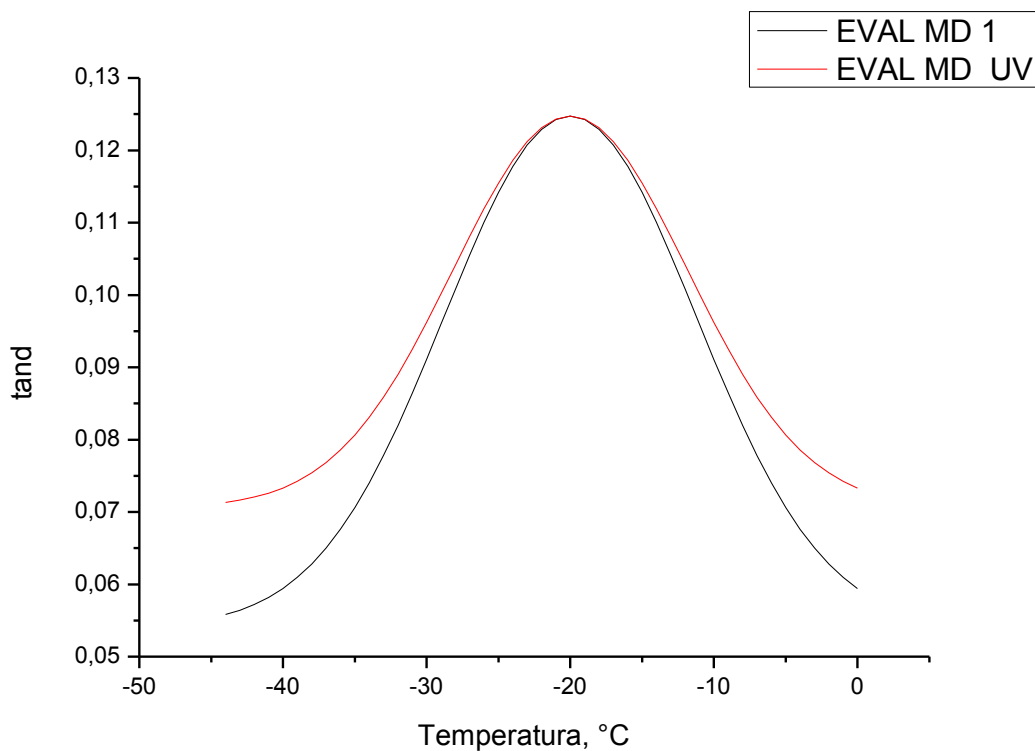
Omjer vrijednosti iz krivulja iz slike 20 i 21 E''/E' daje $\tan \delta$, krivulju na slici 22. Ova veličina tangens je kuta kašnjenja između naprezanja i istezanja, a direktno je proporcionalna prigušivanju mehaničkih vibracija. Usporedbom sa slikama 20 i 21, promjene u početku spektra očito su posljedica višeg modula pohrane nakon izlaganja, budući da se u tom temperaturnom području, modul gubitka nije mijenjao. Premda je odnos modula pohrane prije i poslije izlaganja približno konstantan, kod $\tan \delta$ to nije slučaj i ove dvije krivulje imaju nekoliko presijeka, što znači da krutost nije jedini čimbenik koji utječe na sposobnost materijala da priguši mehaničke vibracije.

Na slici 23 prikazan je općeniti spektar za neki polimer i karakteristični raspored i intenzitet relaksacijskih procesa pridružen nekim mehanizmima kretanja molekula. Kompleksnost ove višeslojne folije ne dozvoljava samo iz ovih mjerenja da se pojedini vrh pridruži određenoj relaksaciji. Ispod svakog vrha nalaze se relaksacije oba materijala. Posljedica je to činjenice da je jedan od njih kopolimer, te pokazuje svojstva obje komponente, a drugi je elastoplastomer te je također složenije strukture.

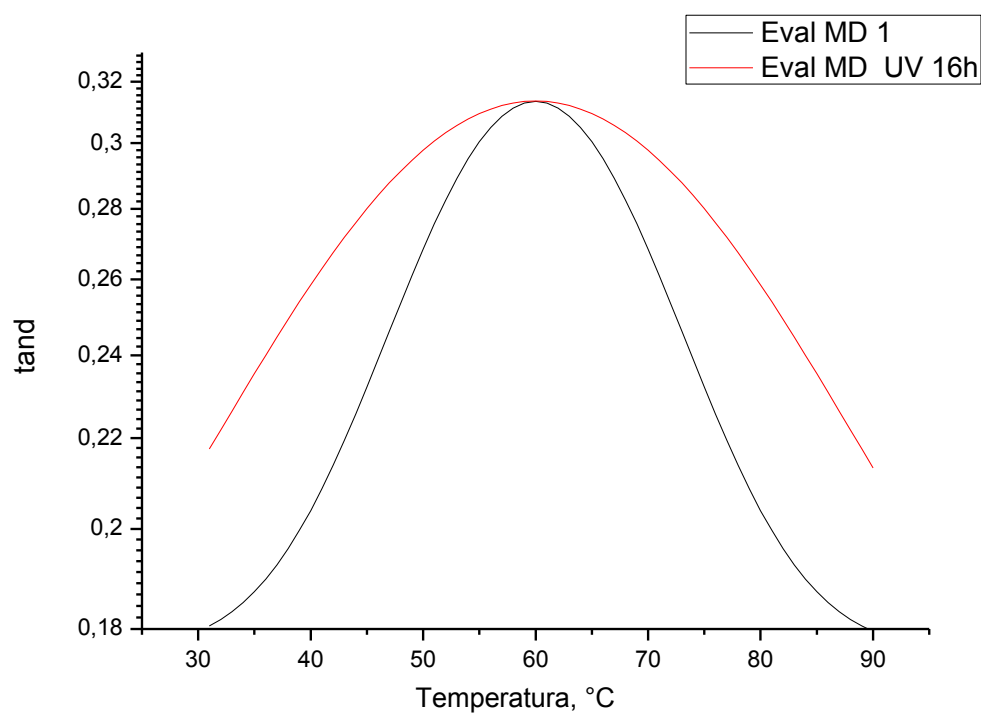


Slika 23. Prikaz potrebnih energija za pomicanje/prekidanje veza između strukturnih jedinica polimera

Vrh označen s (1) kreće oko temperature staklišta sloja TPU, definirane od proizvođača BASF, može se zaključiti da je veći dio unutarnjeg trenja posljedica staklastog prijelaza TPU-a. Vrh označen s (2) se kreće oko temperature staklišta EVOH-a definirane od strane proizvođača Kuraray te se stoga zaključuje kako je on posljedica upravo te promjene.



Slika 24. Prikaz raspona vrha (1)



Slika 25. Prikaz raspona vrha (2)

Slike 24 i 25 su prikazi za lakšu usporedbu dvaju vrhova. Kako bi se usporedba mogla napraviti kroz vrhove je provučena krivulja koja približno dobro opisuje tijek krivulje. U oba se slučaja radi o Gaussovoj krivulji. Oba vrha proširila su se nakon izlaganja UV zračenju, što znači da je zračenjem došlo do kemijskih reakcija koje su uzrokovale stvaranja nehomogenije strukture.

ZAKLJUČAK

Iz DMA analize vidljivo je da UV zračenje djeluje na kemijsku strukturu polimera. Materijal postaje krući, međutim prigušivanje vibracija nakon zračenja može biti veće ili manje ovisno o tome pri kojoj se temperaturi promatra neki sustav. DMA analiza daje informaciju o dinamici molekula koje uzrokuju unutarnje trenje u materijalu, te upućuje na rast ili pad molekulne mase zbog pomicanja vrhova u više ili niže temperature. Širenje vrhova i pomaci u spektru ukazuje na promjenu kemijske strukture u materijalu, ali iz ovih spektara nije moguće dobiti točnu informaciju o prirodi kemijskih promjena. Premda je očito da se materijal mijenja sa zračenjem, nije moguće izračunati točno koliko će se brzo mijenjati svojstva, te je za održavanje nekih konstrukcija na terenu ipak potrebno određeno iskustvo s nekim materijalom u određenom podneblju.

Mehanička svojstva polimera značajno se mijenjaju s temperaturom. Kod izbora materijala valjalo bi uvijek imati u vidu pri kojim će se temperaturama materijal koristiti i kako se svojstva mijenjaju na tom temperaturnom intervalu, te hoće li konstrukcija biti opterećena statički ili dinamički.

LITERATURA

- [1] Shaw, Montgomery T.; MacKnight, William J.: Introduction to polymer viscoelasticity, third edition, John Wiley & Sons, Inc., 2005.
- [2] Jones, Richard A.L.: Soft Condensed Matter, Oxford University Press, 2002.
- [3] Berry, B.S.; Norwick, Arthur S.: Anelastic Relaxation in Crystalline Solids, Academic Press, 1972.
- [4] Anasys: Introduction to Dynamic Mechanical Analysis 1-4, <http://www.anasys.co.uk/>, datum zadnjeg pristupa 21.02.2013.
- [5] DiSano, Larry: What Is Dynamic Mechanical Analysis, IAPD Web Seminar, 2010., <http://www.youtube.com/watch?v=ohw6PfOIyIs>, datum zadnjeg pristupa 21.02.2013.
- [6] Li, Lin: Dynamic Mechanical Analysis (DMA) Basics and Beyond, <http://depts.washington.edu/mseuser/Equipment/RefNotes/LinLiDma-SF.pdf>, datum zadnjeg pristupa 21.02.2013.
- [7] Allara, David L.: Aging of Polymers, Environmental Health Perspectives Vol. 11, pp. 29-45, 1975
- [8] Hrvatski zavod za norme: HRN EN ISO 4892-2:2008/A1:2010, Plastika -- Metode izlaganja izvorima svjetla u laboratoriju -- 2. dio: Ksenonske lampe -- Amandman 1 (ISO 4892-2:2006/Amd 1:2009; EN ISO 4892-2:2006/A1:2009)
- [9] BASF The Chemical Company: Thermoplastic Polyurethane Elastomers (TPU), http://www.polyurethanes.basf.de/pu/solutions/en/function/conversions:/publish/content/group/Arbeitsgebiete_und_Produkte/Thermoplastische_Spezialelastomere/Infomaterial/elastollan_material_uk.pdf, datum zadnjeg pristupa 21.02.2013.
- [10] Huntsman: A guide to thermoplastic polyurethanes (TPU), http://www.huntsman.com/portal/page/portal/polyurethanes/Media%20Library/global/files/guide_tpu.pdf, datum zadnjeg pristupa 21.02.2013.

- [11] Kuraray: EVALTM EVOH Resins, http://www.eval-asiapacific.com/media/15492/technical%20brochure_english.pdf, datum zadnjeg pristupa 21.02.2013.
- [12] Triton Technology: TTDMA Dynamic Mechanical Analyser, <http://www.triton-technology.co.uk/>, datum zadnjeg pristupa 21.02.2013.

PRILOZI

I. CD-R disk